論文・Paper

Na-テニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-フッ素四ケイ素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-フッ素ヘクトライト ($\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 系の固溶関係とその膨潤特性

西川直宏*・大門正機・近藤連一・北島罔夫**・大門信利**

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科
* 名古屋工業大学 無機材料工学科
** 信州大学 工学部 合成化学科)

膨潤性を示す Na-テニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$), Na-フッ素四ケイ素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 及び Na-フッ素ヘクトライト ($\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) を端成分とする 3 成分系で, 層間イオン量と 8 面体層の組成の相違に着目し, 固溶体の合成を試み, その固溶関係を検討した. 更に各固溶体の融解, 結晶化過程の挙動及び膨潤性の相違についても, 粉末 X 線回折法, DTA 及び偏光顕微鏡を用いて検討した.

系内の各組成における生成物は, 多くの場合, 主に固溶体雲母であり, その層間隔は連続的に変化するので, 本系は完全固溶系と考えられる. このことから, 層間イオン量及び 8 面体層の組成及び空孔量を連続的に制御し得ることが分った. しかし, 冷却条件によっては, Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近ではフッ素マグネシウムリヒテライトと α -クリストバライトが, Na-フッ素ヘクトライト組成付近では α -クリストバライト, α -トリジマイトが, それぞれ共生物として認められる場合もあった.

各固溶体の融解, 結晶化過程の様子は, Na-フッ素四ケイ素雲母, Na-フッ素ヘクトライト側において, 共生物が生成しやすく, 固溶体の非平衡的挙動が顕著になったが, 各端成分から広がる三つの領域に分類でき, このうち Na-テニオライトの領域が最も広い範囲を占めた. なお, 融解, 結晶化温度は, 系内を通じてほぼ連続的に変化した, Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近のみ, 1000°C 以下で分解が起き, 特異な挙動を示した.

膨潤性はすべての固溶体において認められ, Na-テニオライト側から, Na-フッ素四ケイ素雲母側と Na-フッ素ヘクトライト側に向かって, 膨潤度は連続的に増加する傾向があった. 特に後二者を端成分とする中間組成の固溶体では, 膨潤度は大きく, 水和により急激にゲル状を呈した.

(1979 年 10 月 29 日受付)

Solid Solubilities in the Na-taeniolite ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-fluor-tetrasilic Mica ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-fluor-hectorite ($\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) Ternary System and Swelling Characteristics of the Solid Solutions

Tadahiro NISHIKAWA*, Masaki DAIMON, Renichi KONDO,

Kunio KITAJIMA** and Nobutoshi DAIMON**

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152
* Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology, Nagoya-shi 466
** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano-shi 380)

Synthesis of the solid solutions was made in the Na-taeniolite ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-fluor-tetrasilic mica ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)-Na-fluor-hectorite ($\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) ternary system, and their solid solubilities were studied considering the number of interlayer cations and the difference between compositions of octahedral layers. Moreover, melting and crystallization behaviors, and swelling characteristics of these solid solutions were examined by

X-ray diffraction and DTA methods together with polarizing microscopic observation.

The main product in each chemical composition is generally a solid solution of mica, and the change of basal spacings of these solid solutions is nearly linear. Therefore, it is considered that a complete solid solution series can be formed in this ternary system and indicated that the content of interlayer ions and the populations of octahedral ions and vacancies can be variable in these layer silicates in the range of 1~1/3 for the former and 0~0.5 for the latter per Si_4O_{10} unit. However, under some cooling conditions fluor-magnesio-richterite and α -cristobalite is occasionally crystallized near the Na-fluor-tetrasilic mica composition, and α -cristobalite or α -tridymite near the Na-fluor-hectorite composition.

The melting and crystallization behavior of the solid solutions is classified into three regions around each end member, of which that of Na-taeniolite solid solutions occupies the widest area. Though non-equilibrium behaviors are distinguished for solid solutions near the Na-fluor-tetrasilic mica and Na-fluor-hectorite composition, melting and crystallization temperatures change almost continuously throughout this ternary system. Exceptionally, solid solutions near the Na-fluor-tetrasilic mica composition decompose under 1000°C before melting.

All solid solutions in this ternary system exhibit swelling property with water and the amount of hydration increases continuously from Na-taeniolite toward Na-fluor-tetrasilic mica and Na-fluor-hectorite. Especially, the solid solutions in the middle of the latter two end members show very rapid water-swelling, resulting in a gel-like state.

[Received October 29, 1979]

Key-words : Solid solubility, Fluor-mica, Swelling characteristics, Solid solution

1. 緒 言

含フッ素層状ケイ酸塩において、膨潤性を示す種々の合成鉱物が知られており^{1),2)}、最近では、層間域に Na^+ イオンを含む Na-テニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)³⁾、Na-フッ素四ケイ素雲母 ($\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)⁴⁾、及び Na-フッ素ヘクトライト ($\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{5/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)⁵⁾ についての報告がある。更に層間域に少量の K^+ イオンを固溶させた上記の Na 型固溶体においても、この膨潤性は失われない^{6),7)}。また、Na-テニオライトにおいて、4 面体位置の Si^{4+} イオンを Ge^{4+} イオンで同型置換した場合、膨潤度は幾分低下するが、その膨潤性は失われない⁸⁾。これらの報告においては、各々の膨潤性合成鉱物につき、その結晶析出状態を始めとして、膨潤限界及び膨潤速度等における相違が明らかにされており、また層間イオン種、8 面体陽イオン種、4 面体陽イオン種及びその置換量と構造（主に層間隔）との関係から、その原因について、いくらかの比較、検討がなされている。

本報では、前述の Na-テニオライト、Na-フッ素四ケイ素雲母及び Na-フッ素ヘクトライトを端成分とする系の固溶体の合成を試みた。これより、構造中の層間イオン量と 8 面体層の相違に着目し、各系の固溶関係を検討するとともに、各固溶体の析出状態、融解、結晶化の様子及び膨潤特性の相違についても調べた。なお、Na-テニオライト-Na-フッ素四ケイ素雲母系の固溶体の一般式は、 $\text{NaMg}_{2+1/2x}\text{Li}_{1-x}\square_{1/2x}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) で表され、この部分系においては、主に 8 面体層の空孔 ($\square_{\text{oct}}$) の影響を考察することができる。また、Na-テニオライト-Na-フッ素ヘクトライト系の固溶体の一般式は、 $\text{Na}_{1-2/3y}\text{Mg}_{2+2/3y}\text{Li}_{1-2/3y}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) で表され、

この部分系においては、主に層電荷と対応する層間イオン量の影響を知ることができる。他方、Na-フッ素四ケイ素雲母-Na-フッ素ヘクトライト系の場合は、前二者の部分系が重なり合った場合と対応し、層間イオン量、8 面体層の組成及び空孔量ともに連続的に変わる部分系とみなされる。このように、組成を連続的に変化させることにより、各種天然フィロケイ酸塩における物性との類似性や相違点等についても知見が得られると考えられる。

2. 実験方法

2.1 試料の合成と同定

化学組成が、本系固溶体の一般式

に一致する組成を、系内に 18 点とり、特級試薬 NaF、LiF、 MgF_2 、 MgO 、 SiO_2 をひょう量し、充分に混合後、120°C で 2 日間乾燥した。これらの原料調合物を約 1 g、白金るつぽ ($10 \times 10 \times 20$ mm) に充てん後、加熱によるフッ化物の揮散を防ぐため、るつぽ上部を密封した。合成は、前報^{9),7)}の結果に基づき、融液を比較的速く冷却する場合と遅く冷却する場合の二つの方法によった。すなわち、原料調合物を 1400~1500°C で 10~20 分間溶融後、15~17°C/min で 1000°C まで冷却、その後、炉外に取り出す場合と、同様に溶融後、冷却速度を 0.5~1.0°C/min と遅くした場合について行い、これら冷却条件が共生物の存在範囲やその生成量に与える影響も検討した。得られた結晶塊の同定は、主に粉末 X 線回折法で行い、結晶の大きさ、形状等の観察は偏光顕微鏡を用い

た。なお、合成試料の層間隔については、内部標準として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用い、003 又は 005 回折線より求めた。更に層間イオンを部分的に、あるいは全量を K^+ イオンに置換した $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2-(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\cdot\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系、及び $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-K}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\cdot\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系の二つの系についても、固溶関係を調べ、Na 系を考察する一助とした。

2.2 DTA による融解、結晶化状態及び相変化の検討

前報⁹⁾と同様に 200 メッシュ以下の粉末にした結晶塊を、数十 mg、円筒状の白金のつぼ ($3\text{ mm}\phi\times 5\sim 10\text{ mm}$) に充てん後、つぼ上部を密封し、これを測定試料とした。このように合成の際と同じく、フッ化物の揮散を防ぎながら、理学電機製 TG-DTA 高温型装置を用いて、加熱、冷却を繰り返し、各固溶体につき DTA 曲線を得、これより融解、結晶化などの熱的挙動を比較検討した。また標準物質としては、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。なお、熱重量測定も同時に行い、測定中に試料からの揮散がないことを確認しながら実験した。

2.3 膨潤特性の検討

膨潤特性は、合成結晶を 200 メッシュ以下の粉末にし、蒸留水に浸した後、湿潤状態を保ったまま、粉末 X 線回折法を行い、(00 l) 回折線のシフト及び回折強度比から水和相の判定とそれらの水和相への相対変化率を求めて検討した。また、一定湿度下における幾つかの合成結晶の吸湿率の経時変化を測定した。これは、デシケーター中に過飽和の NH_4Cl 溶液を入れることにより一定湿度 (R.H. 79%) を得、試料の重量増加を精ひょうし、算出した。

3. 実験結果

3.1 固溶体の合成

各組成における生成物の同定結果を、冷却速度別に図 1 に成分表示にしてまとめた。なお、各組成点における円内には、生成物とその相対量比を、粉末 X 線回折図の回折強度比によって求めて示した。多くの場合、主生成相は、強い 00 l 反射をもつ層状ケイ酸塩であったが、共生物の種類及びその量比は、組成及び冷却条件によって変化した。すなわち急冷の場合 ($15\sim 17^\circ\text{C}/\text{min}$)、Na-フッ素ヘクトライト及び Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近ほど、 α -クリストバライトが共生する傾向があり、特に Na-フッ素ヘクトライト組成付近ではこの傾向が強く、この場合には、 α -トリジマイトも随伴する。他方、徐冷の場合 ($0.5\sim 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$) には、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近ほど、フッ素マグネシウムリヒテライト ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) の生成が顕著で、かつ α -クリストバライトの共生も認められ、層状ケイ酸塩の収率は相当悪いことが分る。なお、この場合、Na-フッ素ヘクトライト組成付近では α -クリストバライト等の生成が認めら

Fig. 1. Products in the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2\text{-Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system.

□ : Solid solution of mica
 ■ : α -cristobalite or α -tridymite
 ▨ : Fluor-magnesio-richterite

れるが、その量比は、前述の急冷の場合に比べ少なく、かつフッ素マグネシウムリヒテライトの生成は全く認められない。

これらの結果から、各固溶体の合成は、Na-フッ素ヘクトライト組成付近では徐冷が、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近では急冷条件を採用するのが良いことが分る。また Na-テニオライトでは、これらの冷却条件と関係なく、良好に合成できることが分る。これらの知見は、前報^{6),7)}の結果とも一致するが、本報の場合、組成を連続的に変化させることによって、より明らかに理解される。

なお、共生量の少ない場合は、第一近似として、所定の組成をもつ層状ケイ酸塩が生成したとみなされるが、共生量の多い場合は、所定の組成から相当ずれた層状ケイ酸塩が生成したと考えられる。しかし、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近では急冷の場合のデータを、Na-フッ素ヘクトライト組成付近では徐冷の場合のデータをそれぞれ採用すると、Na-テニオライト-Na-フッ素四ケイ素雲母-Na-フッ素ヘクトライト系では任意の組

Fig. 2. Crystal size of solid solutions in the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system.
+ : Degree of crystal size

成をもった固溶体を連続的に合成できると判断される。

次に、急冷試料における各固溶体の結晶度を生成結晶の大きさで評価し、図2に示した。結晶度の評価はおおよそ5段階に分かれ、これらの各段階における若干のゆらぎを考慮しても、組成変化に伴う結晶度変化の連続的挙動は明りように認められる。すなわち、Na-フッ素ヘクトライト組成付近が最も結晶度が悪く、不定形のりん片状結晶であるのに対し、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近更にNa-テニオライト組成付近の順に結晶度が良くなり、雲母特有の六角板状の自形結晶が観察されるようになった。なお、徐冷した場合、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近の試料では、明りような針状形態をもつフッ素マグネシウムリヒテライトが多量に生成するのを認めた。また、Na-フッ素ヘクトライトは、徐冷した場合でも結晶度は良くならなかった。

本系固溶体の無水型の層間隔 ($c \cdot \sin \beta$) を図3に示した。端成分であるNa-テニオライトが $9.61 \text{ \AA}$ 、Na-フッ素四ケイ素雲母が $9.56 \text{ \AA}$ 、Na-フッ素ヘクトライトが

Fig. 3. Changes of basal spacings ($\text{\AA}$) for solid solutions of the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system.

Fig. 4. Variation of basal spacings in the $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ system and $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{K}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ system.

$9.60 \text{ \AA}$ の層間隔をそれぞれ示すのに対し、各固溶体の層間隔は、これら間隔の中間値を連続的にとり、かつ固溶体の高次の底面反射 $00l$ も分離が認められないことから、本3成分系は完全固溶系であると考えられる。なお、他の格子定数 a , b 等の変化は、 $00l$ 以外の回折強度が小さいため、測定が困難であった。

他方、層間イオンを10% K^+ イオンで置換した $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系、及びすべて K^+ イオンである $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{K}_{1/3}\text{Mg}_{8/3}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系においては、共生物が認められず、層間隔変化も図4に示したように、Na系と同様な傾向で連続的に変化している。この結果は、両系とも完全固溶系であり、かつ前者の系は、8面体層での組成及び空孔量、後者の系は、主に層電荷量の連続的な制御が可能であることを示し、これらの知見は、前述のNa系の固溶性を間接的に支持する。

3.2 DTAによる融解、結晶化状態及び相変化の検討

図5に、加熱及び冷却速度を $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした場合の各固溶体の DTA 曲線を三つの部分系に分けて示した。まずNa-テニオライト-Na-フッ素四ケイ素雲母系の加熱 DTA 曲線に着目すると、融解に起因する吸熱ピークは、 x 値 (Na-フッ素四ケイ素雲母固溶モル分率) の増大とともに徐々に高温側にシフトするのが認められるが、やがて $x=0.8$ では、二つの吸熱ピークに分かれる。これは、この組成付近になると、不均一な溶融挙動をとるNa-フッ素四ケイ素雲母 ($x=1$) 的な傾向が現れてくるためと考えられる⁷⁾。なお、 $x=0.8$ における 960°C 付近の吸熱ピークは熱分解によるもので、この温度ではまだ未溶融状態が保たれている。また冷却 DTA 曲線に着目すると、同様に、結晶化に起因する発熱ピークは x 値の増加とともに高温側にシフトするのが認められる。しかし、 $x=0.8$ では、明りように二つのピークが認められるようになり、更に 950°C 付近にも鋭敏な発熱ピーク

が出現する．このような $x=0.8$ の DTA 曲線の特徴は前報の Na-フッ素四ケイ素雲母 ($x=1$) とほぼ対応している．このように本系固溶体の各 DTA 曲線の形は，どちらか一方の端成分のそれをより強く反映したものとなっている．この点，融解温度及び結晶化温度が単調に変化する通常の完全固溶系とは異なっているが，これは，準安定相である Na-フッ素四ケイ素雲母の高温での不安定性に原因が求められる．すなわち， $x=0.8$ の冷却 DTA 曲線 ($2.5^\circ\text{C}/\text{min}$) を測定した試料はもはや固溶体雲母としては得られず，フッ素マグネシウムリヒテライト等になっている．

次に Na-テニオライト-Na-フッ素ヘクトライト系であるが，この場合も $x=0.6$ (Na-フッ素ヘクトライト固溶モル分率) までは，加熱及び冷却 DTA 曲線ともに，

Fig. 5. DTA curve of solid solutions in the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{2(2/3)}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system. Heating and cooling rate: $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na-テニオライトの DTA 曲線をよく反映したものとなっている．また，融解温度も結晶化温度も x 値の増加とともに高温側にシフトしているのが認められる．これに対して $x=0.8$ になると，冷却 DTA 曲線には二つの発熱ピークが認められ，Na-フッ素ヘクトライト ($x=1$) 的な DTA 曲線を与えるようになる⁷⁾．これは，Na-フッ素ヘクトライトの生成が，フッ素マグネシウムリヒテライトの生成後に起こることと対応するものであり，結晶析出過程がこの組成付近で顕著に変化することを示している．

更に，Na-フッ素四ケイ素雲母-Na-フッ素ヘクトライト系では，前二者の部分系に比べ，一番複雑な DTA 曲線を与えている．これは，両端成分ともに準安定相が関与した結晶析出過程を経るためで， $x=0.4$ (Na-フッ素ヘクトライト固溶モル分率) までは，Na-フッ素四ケイ素雲母 ($x=0$) の， $x=0.6$ 以上では，Na-フッ素ヘクトライト ($x=1$) の DTA 曲線を，それぞれ比較的よく反映したものとなっている．なお，融解は広い温度幅にわたって起きており，かつ Na-フッ素ヘクトライト ($x=1$) 側ほど温度が高くなる傾向が認められる．また Na-フッ素四ケイ素雲母 ($x=0$) 的な挙動を特徴づける 980°C 付近に出現する吸熱ピークは， $x=0.2$ では認められるが， $x=0.4$ ではもはや認められなく，Na-フッ素四ケイ素雲母的な特徴は，冷却 DTA 曲線上の 950°C 付近の発熱ピークに現れるのみである．

このような各固溶体の DTA 曲線の形の類似性を，3 成分系の中の間組成点での DTA 曲線も含み，分類し図 6 に示した．図から本系固溶体の DTA 曲線は，その類似性により，それぞれの端成分から広がった三つの領域に分類され，かつこれらの各領域は図 1 (B) における領域 (生成相からみた分類) とよく対応していることが分る．なお，他の二相に比べ，より安定相と考えられる Na-テニオライト側での領域 (図中の A) は，他の領域に比べ広いことが指摘できる．また，任意の組成をもつ

Fig. 6. Classification of DTA curves for solid solutions of the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{2(2/3)}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system.

た本系固溶体の示す融解，結晶化挙動をこのような図から大略推定できることになる。

3.3 膨潤特性の検討

既に報告された Na-テニオライト，Na-フッ素四ケイ素雲母，Na-フッ素ヘクトライトはもちろんのこと，この系内のすべての固溶体は膨潤性を示した。膨潤することにより各固溶体の 001 回折線は段階的に低角度側にシフトし，その層間隔は，約 2.7 Å ずつ増しながら，一水層型を経て二水層型となった。Na-テニオライト組成付近の固溶体を除き各固溶体は，水和膨潤が進んだ場合，ゲル状を呈し水和相の回折線が消失した。これは，層間域に多量の水分子が侵入配位し，層間隔の周期性が失われるためである。本系固溶体をそれぞれ 10 分間，1 週間蒸留水で湿潤させた後，25°C，R.H. 60% の状態で粉末 X 線回折を行い，各固溶体の 001 回折線の変化より膨潤性を検討し，水和相の型及びその相対量比によって分類し，図 7 にまとめて示した。膨潤性は一応 5 段階

Fig. 7. Hydrated forms and their ratios for solid solutions of the $\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - $\text{Na}_{1/3}\text{Mg}_{2(2/3)}\text{Li}_{1/3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ternary system.

- I : Amorphous
- II : Double-layer
- III : Double-layer > Single-layer
- IV : Double-layer = Single-layer > Anhydrous
- V : Single-layer > Double-layer = Anhydrous

Fig. 8. Water vapour absorption curves for some fluor-mica.

Temperature : 20°C, Sample weight : 1.5 g
R.H. : 79%

に分類したが，固溶体の膨潤度は Na-テニオライト端成分で最も小さく，かつ Na-フッ素ヘクトライト側及び Na-フッ素四ケイ素雲母側に向かい，浸潤時間に関係なく，連続的に大きくなっていくことが分る。なお，Na-フッ素ヘクトライトと Na-フッ素四ケイ素雲母との中間的な組成をもつ固溶体は，特に急速にゲル状を呈し，かつ特徴的な強い 001 回折線を与えないことから，膨潤度は，端成分である Na-フッ素ヘクトライト及び Na-フッ素四ケイ素雲母に比べ，更に大きいと判断される。

一方，一定湿度 (R.H. 79%) 下での経時変化による水の吸着量を図 8 に示した。試料としては，端成分と前述のゲル状を呈した固溶体を用い，比較のため膨潤性を示さないフッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) も用いた。蒸留水で浸した場合と異なり，前報の Na-フッ素四ケイ素雲母の水蒸気吸着の結果⁷⁾と同様に，各試料は飽和時の試料の同定結果や増加重量より一水層型であった。また同じ一水層型でも，吸着水量をみると，Na-フッ素ヘクトライトと Na-フッ素四ケイ素雲母の固溶体，Na-フッ素ヘクトライト，Na-フッ素四ケイ素雲母，Na-テニオライトの順に少なくなっており，この傾向は蒸留水に浸した場合と一致している。

4. 考 察

Na-テニオライト，Na-フッ素四ケイ素雲母及び Na-フッ素ヘクトライトを端成分とする 3 成分の固溶系において，各固溶体の合成条件及び熱的安定性は幾分ずつ異なるが，固溶体の層間隔が連続的に変化すること，加熱，冷却 DTA 曲線の形及び融解，結晶化温度がほぼ連続的に変化すること，更には，層間イオンを部分的にあるいは全量 K^+ イオンに置換した部分系でも完全固溶であることの 3 点より，本系は完全固溶系と判断される。

層電荷の大きさは層状鉱物を分類する重要な因子であり、これによって単位式量当たりの層電荷が -1 の雲母群、 $-2/3$ のパーミキュライト群、 $-1/3$ のモンモリロナイト群に分類されるが、本系が完全固溶系であるという実験結果より、前記の鉱物群間には、連続性の存在が示唆される。つまり、本固溶系においては、層電荷を連続的に変化させ得、かつこれにより膨潤性及びイオン交換容量等を任意に設定することが可能となり、これらの点に意義がある。

また、従来フィロケイ酸塩は、8面体層陽イオン数により、2-8面体型、3-8面体型に亜群として分類されるが、この分類によると、本系固溶体は両亜群をつなぐ一連の中間鉱物として位置づけられる。この観点については従来8面体陽イオン欠損型のスチブンサイト等が知られているが¹⁰⁾、データは乏しく、この意味で、本固溶系の結果は8面体層の陽イオン量として2.5から3までの間の連続性を認めたことになる。

本固溶系における層間隔は、Na-テニオライト側からNa-フッ素四ケイ素雲母側へいくほど、またNa-フッ素ヘクトライト側へいくほど、わずかず減少する傾向を示すが、これは、前者の場合は8面体層の空孔が、後者の場合は層間域の空孔が収縮をもたらすためと考えられる。これら空孔が層間隔に与える影響は、同様に、 $(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2-(\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1})\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系、 $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2-\text{K}_{1/8}\text{Mg}_{9/8}\text{Li}_{1/8}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 系においても認められる。なお、Na-テニオライトとNa-フッ素四ケイ素雲母との層間隔の差は小さいが、この差の有する意味は大きいと考えられる。つまり両者とも層電荷及び電荷平衡方式（層間陽イオンが8面体層の陽電荷不足を補っている）は、全く同じであるにもかかわらず、Na-フッ素四ケイ素雲母の方が層間隔が収縮することは、このものの方が膨潤度が大きいことと関連させて考えると、8面体層における空孔の存在が結晶構造に、ひいてはその構造的安定性（膨潤挙動）に大きな影響を与えることを示唆していると考えられる。

各固溶体の熱的挙動を調べてみると、ある程度連続的に変化するが、組成的に最も近い端成分に類似していることが分る。つまり組成が幾分変化しても、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近の固溶体は、Na-フッ素四ケイ素雲母と同様な挙動を示し、フッ素マグネシウムリヒテライト及び α -クリストバライトに分解する。またNa-フッ素ヘクトライト組成付近の固溶体は、常に若干量の α -クリストバライト、 α -トリジマイトを共生物として伴う。なお、本系はNa-テニオライトが安定相であるのに対し、Na-フッ素四ケイ素雲母及びNa-フッ素ヘクトライトの生成過程には準安定相が関与するため、中間的な組成では、これら生成過程の違いが熱的挙動を複雑にするところに特徴がある。

また、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近の固溶体のみが 1000°C 以下の温度で分解を始める。この分解を示す固溶体の生成領域は、Na-テニオライト側よりもNa-フッ素ヘクトライト側に広がっている。一般に3-8面体型と2-8面体型とでは比較的性质が異なり、フッ素雲母系においても、融点は、フッ素金雲母 $(\text{KMg}_3\text{AlSi}_8\text{O}_{10}\text{F}_2)^{11)}$ よりもフッ素四ケイ素雲母 $(\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2)^{12)}$ の方が低くなっている。つまり化学組成の相違も考慮する必要があるが、8面体層における空孔の存在は、加熱挙動からみても、構造的に不安定化させる方向に影響を与えていると考えられる。

膨潤性はすべての固溶体で発現し、膨潤度はNa-テニオライト組成から連続的に増大している。この傾向は、端成分の膨潤特性を比べた場合、Na-テニオライトが最大水和相として二水層型までの限定膨潤を示すのに対し、Na-フッ素四ケイ素雲母、Na-フッ素ヘクトライトは無限膨潤を示すことと対応している。これらのことから膨潤度は、前述のように、層間イオン量の減少及び8面体層での空孔の存在量の増加に伴い連続的に増大していくことが分る。特にNa-フッ素四ケイ素雲母とNa-フッ素ヘクトライトの中間組成での固溶体が、その端成分と同様に無限膨潤を示すが、その膨潤速度は非常に速い。これは、層電荷が小さく、かつ8面体層の空孔の存在との相乗効果によると考えられる。なお、膨潤度を評価する、より定量的方法が確立されれば、本固溶系における膨潤度の変化挙動は、より定量的な連続性を示し得ると考えられる。更に結晶度の面から考えると、膨潤度が大きい固溶体ほど結晶度は悪くなっており、膨潤現象が結晶の端面や結晶粒界から始まるとすれば、結晶度が悪いほど膨潤速度が増すとも言える。また結晶成長がしにくいものほど構造的な不安定性が高いと考えられることから、より根本的な意味においても結晶度の悪いものほど膨潤度が大きいと考えられる。

5. 総 括

膨潤性を示すNa-テニオライト $(\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2)$ 、Na-フッ素四ケイ素雲母 $(\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2)$ 及びNa-フッ素ヘクトライト $(\text{Na}_{1/8}\text{Mg}_{9/8}\text{Li}_{1/8}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2)$ を端成分とする3成分系で、固溶体の合成を試み、固溶関係を検討し、更に各固溶体の融解、結晶化過程の様子及び膨潤特性の相違について、粉末X線回折法、DTA及び偏光顕微鏡を用いて検討し次の結果を得た。

(1) 系内の各組成における生成物は、多くの場合、主に固溶体雲母であり、層間隔も連続的に変化した。また結晶度は、Na-フッ素ヘクトライト組成付近、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近、Na-テニオライト組成付近の順に徐々に良化した。しかし冷却条件によっては、Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近では、フッ素マグネシウム

リヒテライトと α -クリストパライトが、Na-フッ素ヘクトライト組成付近では、 α -クリストパライト、 α -トリジマイトがそれぞれ共生として認められる場合もあった。

(2) DTA による融解、結晶化過程の様子は、系内では、各端成分から広がる三つの領域に分類でき、他の2相より安定相である Na-テニオライトの領域が最も広い範囲を占めた。また各固溶体の融解、結晶化温度は、ほぼ連続的に変化した。Na-フッ素四ケイ素雲母組成付近のみ 1000°C 以下で分解が始まり、特異な挙動を示した。

(3) 膨潤性は系内のすべての固溶体において認められ、水和相とその量比により Na-テニオライト側が最も膨潤度が小さく、Na-フッ素四ケイ素雲母側、Na-フッ素ヘクトライト側に向かって連続的に増していくことが分った。特に後二者の中間組成の固溶体は、膨潤速度が速く、急激にゲル状を呈した。

以上により、本固溶系は完全固溶系であり、融解、結

晶化の様子や膨潤特性もほぼ連続的に変化していることが判明した。

文 献

- 1) R.A. Hatch, R.A. Humphrey, W. Eitel and J.E. Comforo, U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., No. 5337 (1957).
- 2) H.R. Shell and K.H. Ivey, U.S. Bur. Mines Bull., [647] (1969).
- 3) 北島罔夫, 杉森健一郎, 大門信利, 日化, **1973**, 1885-92.
- 4) 北島罔夫, 大門信利, 日化, **1975**, 991-95.
- 5) 北島罔夫, 大門信利, 日化, **1974**, 685-89.
- 6) R. Kondo, M. Daimon, K. Asaga, T. Nishikawa, K. Kitajima and N. Daimon, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 41-43 (1980).
- 7) 西川直宏, 北島罔夫, 浅賀喜与志, 大門正機, 近藤連一, 窯協, **88**, 204-12 (1980).
- 8) K. Kitajima, N. Daimon and R. Kondo, Clay Min., **13**, 167-75 (1978).
- 9) 近藤連一, 大門正機, 浅賀喜与志, 西川直宏, 北島罔夫, 平尾 徳, 窯協, **87**, 412-16 (1979).
- 10) H. Otsu and T. Yasuda, Min. J., **4**, 91-114 (1964).
- 11) 中 重治, 野田稲吉, 工化, **63**, 232-36 (1960).
- 12) 平尾 徳, 大門信利, 工化, **73**, 232-36 (1970).

論文・Paper

フォトクロミック特性に対するガラス組成の影響

森 本 繁 樹・三 島 康 玄

(セントラル硝子(株) 松阪研究所)

各種のガラスについて銀イオンの安定性とフォトクロミズムの発現との関係を調べた。更に、アルミノホウ酸塩ガラスにおいて、フォトクロミック特性に対するガラス組成の影響を検討した。

ソーダ石灰、アルミノホウ酸塩、アルミノホウケイ酸塩、鉛ホウ酸塩及びリン酸塩ガラスからなる種々のガラスについて、銀がイオンとしてガラス中に安定に存在するかどうか調べたところ、非架橋酸素イオンが存在するような組成のガラスでは、銀はイオンとして不安定で、容易に銀原子に還元されることが分った。ただし、リン酸塩ガラスは例外で、非架橋酸素イオンが存在しても、P-O結合の酸性度が高いために、銀はイオンとして安定であった。銀をイオンとして安定に含むガラスにハロゲンイオンを共存させると、ハロゲン化銀結晶が析出し、フォトクロミズムが現れることが分った。

$(85-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x(4\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ ($x=10\sim50$) の組成のガラスにおいて、フォトクロミック特性、すなわち暗化度と半退色時間をアルカリフラクション (AF) $= (\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3)$ の関数として調べた結果、非架橋酸素イオンが生成し始める AF=0.333 付近で、フォトクロミック特性は大きく変化した。すなわち、暗化度は非架橋酸素イオンが存在しない AF=0.1~0.25 では大きい変化を示さないが、非架橋酸素イオンが明確に存在する AF=0.40 以上では、ハロゲン化銀結晶が析出しにくくなり暗化は起こらず、AF=0.33 付近で極大を示すことが分った。退色時間は AF=0.1~0.25 では比較的小さいが、AF=0.3 付近から AF が増すにつれて急激に長くなった。

(1979年10月31日受付)